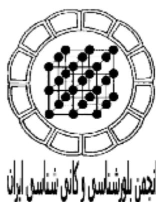
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی



سال سی ام، شمارهٔ سوم، پاییز ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۵۶۷ تا ۵۸۰

بررسی اثر افزودنی چارچوب‌های آلی-فلزی بر ویژگی‌های نوری و ساختاری لایه TiO_2 به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون در سلول‌های خورشیدی متخلخل پروسکایتی

حجت امراللهی بیوکی[۱]، احمد مشاعی[۱]، محمود برهانی زرندی*[۲]

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
۲- گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۲، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱/۳۱)

چکیده: در این پژوهش نانوبلورهای چارچوب آلی-فلزی بر پایه یون‌های فلزی آلومینیوم، بیسموت، کبالت، کروم، مس، قلع، تیتانیوم و روی با ریختار یکنواخت در شرایط حلال گرمایی سنتز شده و به عنوان افزودنی در لایه نشانی TiO_2 به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شدند. در اثر بازپخت لایه TiO_2 آلاییده با چارچوب آلی-فلزی در محیط هوا، بخش آلی آن حذف شده و ساختار متخلخل TiO_2 آلایش‌یافته به دست آمد. نتایج بررسی ویژگی های نوری و ساختار بلوری لایه متخلخل TiO_2 نشان داد که آلایش با چارچوب آلی-فلزی، جذب نوری لایه متخلخل TiO_2 در ناحیه مرئی-فرابنفش (Uv-Vis) را افزایش و گاف نواری را به کمتر از ۲/۷ eV کاهش داده است. بررسی‌های طیف نورتابی نشان دهنده افزایش انتقال الکترونی و کاهش بازترکیب و در نتیجه افزایش بازدهی تبدیل توان سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، در مقایسه با سلول‌های تنها برپایه لایه فرو متخلخل (TiO_2) است.

واژه‌های کلیدی: *اصلاح سطح؛ بهبود عملکرد فتوولتایی؛ پروسکایت؛ چارچوب‌های نانوساختار آلی-فلزی؛ سلول خورشیدی.*

مقدمه

در سلول‌های پروسکایتی اغلب از لایه فشرده نانوذرات TiO_2 به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون استفاده می‌شود که خود دارای معایبی همچون نواقص سطح و وجود حفره‌های خالی است که موجب کاهش بازدهی سلول می‌گردد. تلاش‌های بسیاری برای افزایش عملکرد نهایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با تمرکز بر انتقال حامل‌های بار تولید شده در لایه جاذب به سمت الکترودهای جمع کننده بوسیله اصلاح سطح TiO_2 با افزودنی‌های مناسب با پهنای گاف نواری بزرگ، شده است [۲،۱]. به ویژه، با گسترش روش‌های جدید سنتز، استفاده از نانوکامپوزیت‌های این نوع مواد با TiO_2 یک انتخاب بسیار خوب برای جایگزینی TiO_2 خالص به منظور دستیابی به ویژگی‌های بهینه در کاربردهای فتوولتایی هستند. به طور مثال، مشتق‌های گرافن در واقع به دلیل رسانندگی عالی، سطح ویژه مؤثر بالا و انعطاف‌پذیری بسیار خوب در ابزارهای فتوولتایی جایگاه ویژه‌ای دارند [۳]. در زمینه سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، تلاش‌ها برای بهبود استخراج بار، بویژه در مورد کاهش بازترکیب حامل‌های بار به منظور انتقال بهتر آن‌ها، همچنان ادامه دارد [۴]. انگیزه استفاده از نانوکامپوزیت‌های گرافن و مشتق‌های آن در TiO_2 به عنوان یک لایه متخلخل انتقال‌دهنده الکترونی با هدف بهبود جدایش حامل‌های بار و انتقال بهتر الکترونی است که در نتیجه منجر به کاهش تله‌های الکترونی و نرخ بازترکیبی که ممکن است در سطح TiO_2 رخ دهد می‌شود [۵].

رایج‌ترین لایه‌ی انتقال دهنده‌ی الکترون در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی TiO_2 بوده، که گاف انرژی آن حدود

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۳۱۵۲۰۰۳۶، نمابر: ۰۳۵۳۸۲۰۰۱۳۲، پست الکترونیکی: mborhani@yazd.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]

۳٫۳ eV است که در گستره پرتو فرابنفش قرار دارد. این گاف انرژی به نسبت زیاد باعث کاهش برانگیختگی و تزریق الکترون به نوار رسانش آن شده و در نتیجه تحرک‌پذیری و رسانندگی آن کاهش می‌یابد [۶]. از راه‌های کاهش گاف انرژی نیمرساناهایی همچون TiO_2 استفاده از یون‌های فلزی است که باعث افزایش جذب نور و همچنین افزایش انتقال الکترون از پروسکایت به لایه TiO_2 می‌شوند [۸،۷]. افزون بر این، آلایش TiO_2 با یون‌های آلی-فلزی منجر به کاهش نرخ بازترکیب زوج الکترون–حفره در اثر ایجاد تله‌های سطحی در تراز الکترونی TiO_2 می‌شود [۱۰،۹].

بر اساس منطقی مشابه، با توجه به نیاز به بهبود ریختار و اصلاح سطح لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 برای کاهش بازترکیب الکترون–حفره در لایه جاذب پروسکایت، پیشنهاد ما استفاده از چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) به عنوان یک افزودنی در ساختار لایه TiO_2 است. در این پژوهش، ویژگی های ساختاری، نوری و الکترونی لایه نازک فرو متخلخل TiO_2 (mp-TiO_2) آلاییده با MOFهای بر پایه آلومینیوم، بیسموت، کبالت، کروم، مس، قلع، تیتانیوم و روی بررسی و مقایسه شده و سرانجام اثر ترکیب نانوبلورهای MOF در ساختارلایه mp-TiO_2 بر عملکرد سلول‌های خورشیدی مزومتخلخل بررسی می‌شود.

بخش تجربی

چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه فلزات آلومینیوم (Al)، بیسموت (Bi)، کبالت (Co)، کروم (Cr)، مس (Cu)، قلع (Sn)، تیتانیوم (Ti) و روی (Zn)، با استفاده از ۵ میلی مول مواد سازنده‌ی مرکز فلز نیترات فلز، و ۵ میلی مول لیگاند بنزن دی-کربوکسیلیک اسید (BDC) ۵ میلی مول به عنوان اتصال‌دهنده آلی ساختار در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۱۶۰°C به روش حلال گرمایی در مدت ۱۵ ساعت سنتز شدند. پودر نهایی پس از سرد شدن نخست با فیلتر ۰٫۲ میکرون صاف شده و سپس سه بار با آب و اتانول شستشو داده شد تا مواد اولیه بدون واکنش خارج شوند و سرانجام در دمای ۶۰°C به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

مقدار ۱ درصد وزنی از MOFهای تهیه شده به محلول خمیر TiO_2 رقیق شده با اتانول (با نسبت ۱:۶) اضافه شد. لایه mp-TiO_2 به روش چرخشی بر بستر رسانای شفاف اکسید قلع آلاییده با فلورین (FTO) لایه‌نشانی گردید و سپس در دمای ۵۰۰ °C برای ۳۰ دقیقه پخت شد. در این مرحله، لیگاندهای اتصال‌دهنده مراکز فلزی MOF تخریب شده و مراکز فلزی و درنتیجه هسته‌های فلزی و نانوذرات اکسیدی ایجاد می‌شوند.

برای بررسی اثر MOF بر مشخصه‌های سلول خورشیدی پروسکایتی از نانوبلورهای Cr-MOF، Cu-MOF و Ti-MOF با درصدهای وزنی مختلف (۱، ۲ و ۴ درصد) در ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه mp-TiO_2 استفاده شد. سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه جاذب متیل آمونیوم سرب یدید ($CH_3NH_3PbI_3$) به روش دومرحله‌ای اسپین-غوطه‌وری به روش مرجع [۱۱] ولی بدون استفاده از لایه انتقال‌دهنده حفره ساخته شد.

برای بررسی پوشش سطح و ریختار پروسکایت ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM؛ مدل Vega3 TESCAN,) استفاده شد. طیف جذب لایه‌ها با طیف‌سنج UV-Vis (مدل Analytik Jena, SPECORD 250) ثبت گردید. ساختار بلوری نانوساختارها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (ثبت شده با پراش‌سنج مدل Bruker, Advanced D8) بررسی شد. به منظور بررسی میزان بازترکیب در سلول‌های اصلاح شده با MOF و مقایسه با سلول مرجع از طیف‌سنج نورتابی (مدل FluoTime 200, PicoQuant) استفاده شد. مشخصه‌یابی‌های جریان–ولتاژ، شامل ولتاژ مدار باز (V_{oc})، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده تبدیل توان (PCE) سلول با طیف AM 1.5G دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی (مدل Sharif solar, SIM-1000، با شدت تابش ۱۰۰ mW/cm^2، و دستگاه پتانسیواستات (Keithley 2400) انجام شد.

بحث و بررسی

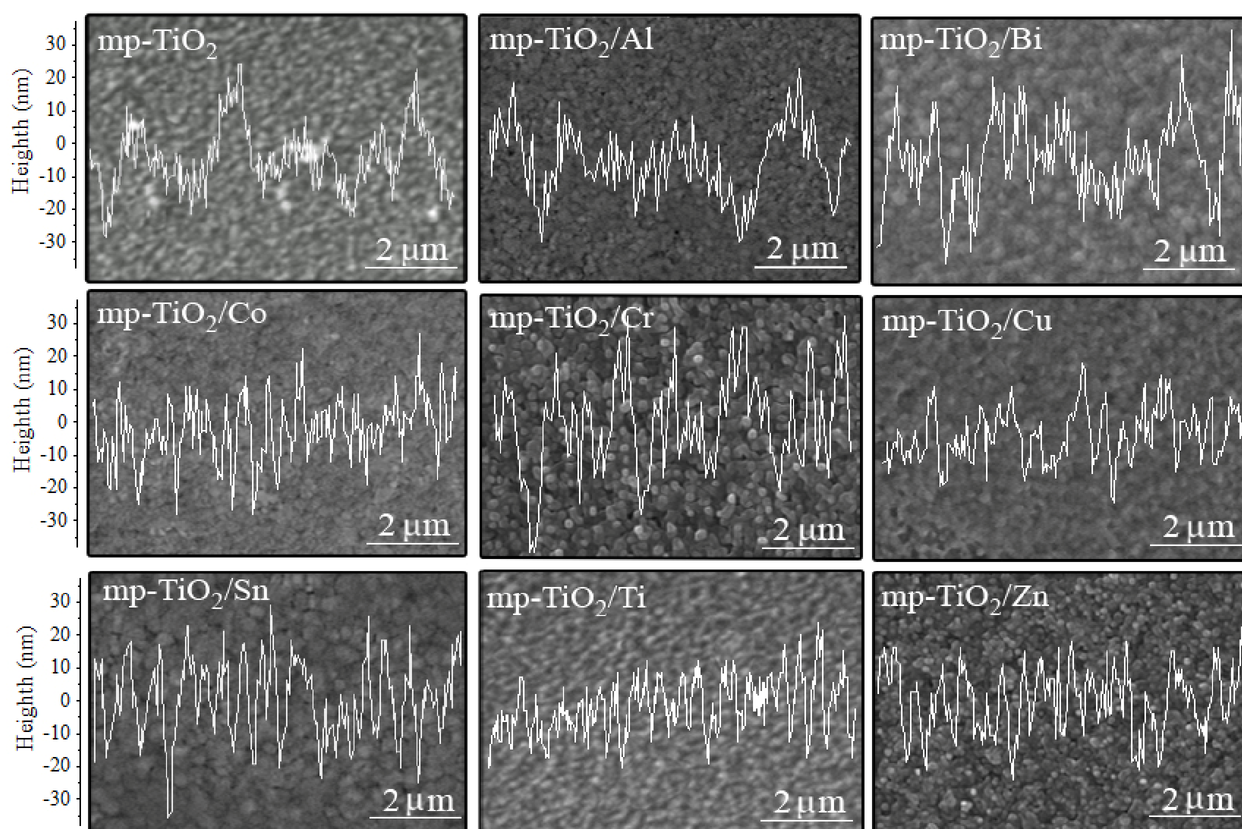
بررسی اثر افزودنی چارچوب‌های آلی-فلزی بر ویژگی‌های نوری و الکترونی لایه mp-TiO_2

از آنجا که ماهیت فیزیکی لایه انتقال‌دهنده الکترون نقش مهمی در عملکرد فتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایت دارد، برای بررسی کیفیت لایه‌ها، اندازه و شکل نانوساختارهای لایه نشانی شده و نیز بررسی اثر افزودنی MOF بر کیفیت لایه‌های تهیه شده، تصاویر SEM از سطح لایه‌ها گرفته شد. چنان که در شکل ۱ دیده می‌شود، لایه‌ها به خوبی و بهم فشرده تشکیل شده‌اند. نانوذرات اکسیدفلزی تشکیل شده از MOF در اثر عملیات پخت بسیار ریز بوده و به سختی قابل

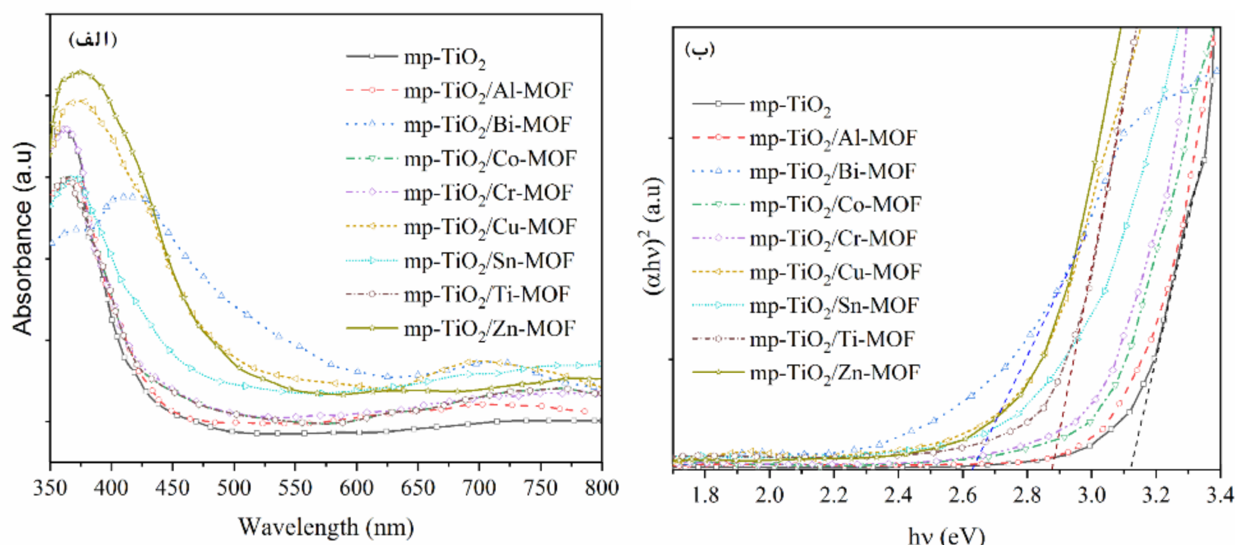
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]

تشخیص هستند. لایه‌های تهیه شده دربردارنده نانوذرات تقریباً کروی شکل هستند و اندازه‌ی میانگین ذرات بین ۳۵ تا ۵۰ نانومتر برآورد می‌شود. همچنین، در لایه‌های تهیه شده Cr-MOF و Bi-MOF، خوشه‌های بزرگتری دیده می‌شوند. گفتنی است که هر یک از این نانوذرات خود از بهم پیوستن نانوبلورهای کوچکتر تشکیل شده‌اند. افزون بر این صرفنظر از نوع MOF بکار رفته، سطح لایه‌ها به نسبت یکنواخت و همگن بوده و لایه‌های آلاییده با MOF نسبت به لایه $mp\text{-}TiO_2$ به تنهایی، که به نظر توده‌های نانوذرات TiO_2 به طور نامنظم بر سطح پراکنده شده‌اند، یکنواخت‌تر هستند. یک روش بسیار کاربردی برای اندازه‌گیری زبری و یکنواختی سطح بر پایه SEM، برجسته نگاری از نیمرخ است. در این روش، با تصویربرداری همزمان زوایای مختلف، یک تصویر سه بعدی از سطح نمونه به دست می‌آید که می‌توان با نرم افزار جانبی میکروسکوب الکترونی زبری سطحی را بررسی کرد. در اینجا از روش فریز اتالونی که از قابلیت‌های نرم‌افزارجانبی دستگاه SEM می‌باشد استفاده شد. در این روش، از سطح نمونه با عمق میدان‌های مختلف، با الکترون‌های ثانویه، تصویربرداری شده و با تغییر رنگ در سطح گسترده‌ای از نمونه و مقایسه پله‌های فریزهای ایجاد شده که در اصل معیاری از پستی و بلندی سطح هستند می توان به طور غیرمستقیم معیار نسبی از صافی سطح به دست آورد. همچنین براساس فاصله بین فریزها، می‌توان اندازه ذره را نیز می‌توان تعیین کرد. نتایج این بررسی در شکل ۱ به صورت مقایسه‌ای با لایه $mp\text{-}TiO_2$ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، افزودن MOF به ساختار لایه $mp\text{-}TiO_2$ تقریباً باعث یکنواختی بیشتر شده است.

طیف جذب (α) در ناحیه مرئی برای لایه‌های نازک $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با MOFهای مختلف (شکل ۲ الف) نشان می‌دهد که لبه جذب در گستره طول موج ۳۵۰-۴۰۰ nm رخ داده است. با افزودن MOF بر پایه یون‌های فلزی، گستره جذب طول موج های بلندتر را نیز در بر می‌گیرد که بیشترین تحریک در جذب نور مرئی توسط Cu-MOF و Zn-MOF انجام می‌شود.



شکل ۱ تصاویر SEM از سطح لایه‌های $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای آلومینیوم، بیسموت، کبالت، کروم، مس، قلع، تیتانیوم و روی.

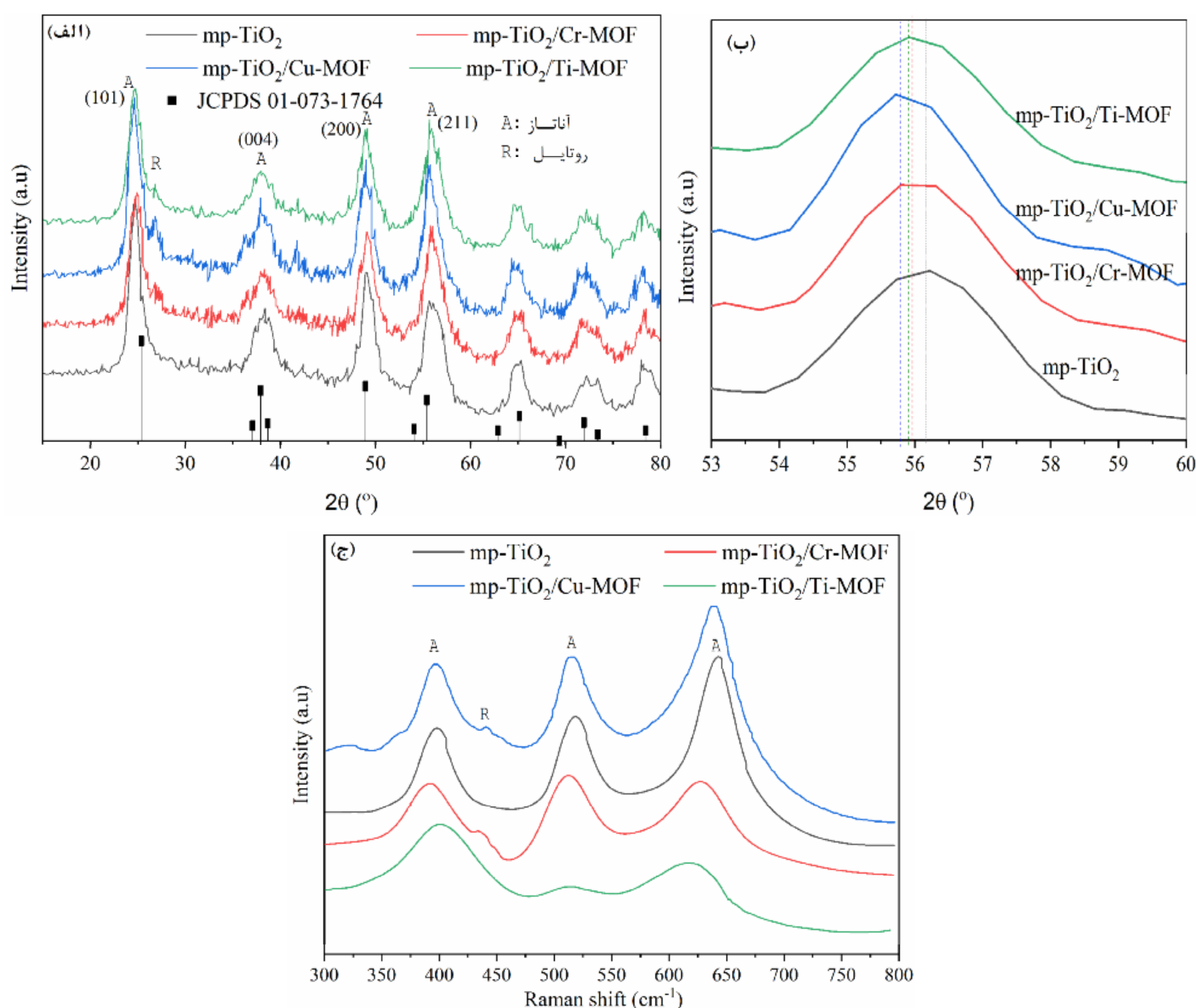


شکل ۲ (الف) طیف جذب در گستره طول موج نور مرئی-فرابنفش، (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به hν برای لایه‌های $mp-TiO_2$ آلاییده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای مختلف

گاف نواری این لایه‌ها برای بیشتر ترکیب‌ها در گستره eV ۳٫۱ -۲٫۶ به دست می‌آمد که نشان دهنده امکان استفاده از آن‌ها به عنوان انتقال‌دهنده الکترون در سلول خورشیدی پروسکایتی است. با استفاده از نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به انرژی فوتون $(h\nu)$ و برون‌یابی بخش خطی آن برای $h\nu=0$ (شکل ۳ الف) گاف انرژی لایه‌ها به دقت به دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، گاف انرژی لایه $mp-TiO_2$ در ترکیب با MOF کاهش یافته است که می‌تواند به علت نقایص و تله‌های اکسیژنی در ساختار MOF باشد. همچنین این امر را می‌توان به افزایش اندازه نانوبلورها و مرزدانه‌های تشکیل‌دهنده‌ی لایه‌ها و در نتیجه کاهش اندازه‌ی گاف انرژی آن‌ها نسبت داد [۱۲].

ساختار بلوری نانوذرات لایه‌نشانی شده از نمونه $mp-TiO_2$ ، براساس الگوهای XRD نمونه‌های آلاییده با Cr-MOF، Ti-MOF و Cu-MOF بررسی شد. شکل ۳ الف طیف‌های پراش پرتو ایکس لایه‌های $mp-TiO_2$ آلاییده با MOF پس از مرحله‌ی بازپخت را نشان می‌دهد. همه قله ها مربوط به فاز چارگوشی TiO_2 هستند که با تقریب بسیار خوبی با کارت JCPDS 01-073-1764 با فاز آناتاز همخوانی دارند. دیده می‌شود که نمونه‌ها از فاز بلوری آناتاز TiO_2 تشکیل شده‌اند، درحالی که قله‌های پراش مربوط به نانوذرات اکسید مس یا اکسید کروم وجود ندارند. این نشان می‌دهد که جاگرفتن کروم یا مس در ساختار شبکه دی‌اکسید تیتانیوم موجب تشکیل فازهای جدید نمی‌شود که به احتمال بسیار به دلیل درصد بسیار کم ذرات MOF طی فرایند سنتز و مخلوط‌سازی است. این امر با نتایج دیگران همخوانی دارد [۱۳-۱۵]. تنها یک قله کوچک از فاز روتایل در الگوهای XRD نمونه های آلاییده شناسایی شد [۴] (در شکل ۳، با R نشان داده شده است.)

با بررسی دقیق‌تر الگوهای XRD مشخص شد که آلایش ناخالصی باعث جابجایی قله‌ها شده که این امر با توجه به قانون براگ ($n\lambda=2d_{hkl}\sin\theta$ که n مرتبه پراش، λ طول موج پرتو ایکس، d_{hkl} فاصله بین دسته صفحات و θ زاویه پراش است.) به‌راحتی قابل توجیه است. چنان که گفته شد، آلایش TiO_2 با MOF باعث جانشین شدن یون‌های فلزی کوچکتر در ساختار MOF با یون Ti^{2+} با شعاع یونی بزرگتر در ساختار TiO_2 می‌شود. بنابراین، جانشین شدن یون‌های کوچکتر با یون‌های بزرگتر منجر به کاهش فاصله بین صفحات بلوری شده و براساس رابطه براگ، کاهش فاصله بین صفحه‌ای باعث افزایش زاویه پراش می‌گردد. در شکل ۳ ب این امر نمایان است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جابجایی قله در شکل ۳ ب نشان دهنده آلایش موفق TiO_2 با کروم یا مس است.



شکل ۳ (الف) الگوی پراش پرتو ایکس، (ب) جابجایی قله (۱۱۱) و (پ) طیف رامان نانوذرات مزومتخلخل TiO_2 آلاییده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم.

جدول ۱ گاف انرژی لایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای مختلف.

لایه مزومتخلخل $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده یافته با ۱٪ وزنی	بدون آلایش	Al-MOF	Bi-MOF	Co-MOF	Cr-MOF	Cu-MOF	Sn-MOF	Ti-MOF	Zn-MOF
گاف انرژی (eV)	۳/۱۱	۳/۰۵	۲/۶۳	۳/۰۲	۳/۰۱	۲/۷۸	۲/۹۰	۲/۸۸	۲/۸۲

براساس داده‌های XRD، می‌توان اندازه نانوبلورک‌ها برای راستاهای بلوری مختلف، متوسط اندازه نانوبلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها، و ریز کرنش در شبکه بلوری هر نمونه را به‌دست آورد که نتایج در جدول ۲ آورده شده است. در این جا، برای به‌دست آوردن اندازه بلورک‌ها از ۴ قله شدید در راستاهای بلوری (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰) و (۲۱۱) در الگوی XRD شبکه TiO_2 استفاده شد (شکل ۳ الف). سپس اندازه بلورک (D) برای هر یک از قله‌ها با استفاده از رابطه شرر ($D=k\lambda/\beta Cos\theta$ که $k=۰/۹۴$ و β پهنای قله در نصف شدت بیشینه، FWHM، است) برآورد شد. سرانجام برای دقت بیشتر میانگین ۴ اندازه بلورک به‌دست آمده گزارش شد. به این ترتیب، اندازه بلورک در نمونه $mp\text{-}TiO_2$ خالص، آلاییده با Cr، آلاییده شده با Cu و آلاییده با Ti به‌ترتیب ۴/۰۳، ۵/۰۷، ۵/۳۹ و ۴/۸۸ nm به دست می‌آمد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که آلایش Cu در شبکه

TiO_2 باعث افزایش اندازه بلورک و بهبود کیفیت بلوری شبکه شده، در حالی‌که آلایش Cr و Ti به‌علت شعاع یونی بزرگتر نسبت به Cu نیز باعث افزایش جزئی در اندازه بلورک و بهبود کیفیت بلوری شبکه TiO_2 گردیده است. نتایج محاسبه FWHM نشان می‌دهد که آلایش Cr و Cu نیز باعث کاهش پهنای قله TiO_2 شده است. همچنین با توجه به شعاع یونی کوچکتر Cr و Cu نسبت به Ti، آلایش این ناخالصی‌ها در شبکه TiO_2 منجر به کاهش چگالی دررفتگی‌ها ($\gamma=\frac{1}{D^2}$) می‌شود. مقدار کرنش ایجاد شده (ε) در شبکه بلوری را می‌توان با استفاده از رابطه $\varepsilon=\frac{\beta\cos\theta}{4}$ محاسبه نمود [۱۶]. چنان که انتظار می‌رود، از آنجا که آلایش Cu در TiO_2 باعث ایجاد تطابق شبکه‌ای و افزایش کیفیت بلوری و کاهش نقایص در شبکه می‌گردد، منجر به کاهش ریز کرنش در شبکه TiO_2 نیز می‌شود. این در حالی‌است که Cu با شعاع یونی نزدیک به O می‌تواند در فضای بین لایه‌های TiO_2 قرار گیرد و به‌صورت مراکز جوانه‌زایی عمل نموده و باعث ایجاد ریز کرنش کمتر در شبکه گردد. بنابراین، به‌طور کلی می‌توان گفت که آلایش کروم و مس در شبکه TiO_2 باعث بهبود کیفیت بلوری، افزایش اندازه بلورک، کاهش FWHM، کاهش چگالی دررفتگی‌ها و کاهش ریزکرنش در شبکه شده است.

طیف رامان نانوذرات مزومتخلخل TiO_2 آلاییده با نانوبلورهای MOF در شکل ۳ پ نشان داده شده است. سه قله اصلی آشکار در طیف رامان آناتاز (۳۹۵، ۵۱۶ و ۶۳۸ cm^{-1}) در همه نمونه‌ها دیده می‌شود [۱۷]. در نمونه mp-TiO_2 آلاییده با Cu-MOF، فاز روتایل با نوار رامان در ۴۴۲ cm^{-1} مشخص می‌شود [۱۸] که نتایج برآمده از الگوهای XRD را تأیید می‌کند. فاز جدیدی آشکار نشده و تنها ممکن است که مقداری فاز روتایل به علت حضور یون های مس یا کروم در مخلوط سل- ژلِ مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها تشکیل شده باشد.

نسبت بالای سطح به حجم نانوذرات TiO_2 اثر به‌سزایی بر ایجاد نقایص سطح تماس و عملکرد آن‌ها بر ویژگی های فوتوکاتالیزوری و کارایی سلول خورشیدی دارد. این نقص‌ها منجر به ایجاد ترازهای انرژی به نام تله حالت‌های عمیق می‌شوند که در بازترکیب تابشی حامل‌های بار سهم دارند. این در حالی است که تله‌های کم عمق ناشی از فرایند ضعیف انتشار می‌توانند به انتقال حامل‌های بار کمک کنند و به عنوان تله‌های خوب می‌توانند در افزایش بازدهی سلول خورشیدی مؤثر باشند [۱۹]. برای بررسی بیشتر پیرامون ماهیت این حالت‌های نقص، طیف PL لایه‌های نازک تولید شده mp-TiO_2 آلاییده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم در دمای اتاق و با طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm (شکل ۴)، تحلیل شد. طیف گسیلی این نمونه‌ها یک قله پهن و گسترده در ناحیه طول موج ۷۰۰-۵۵۰ nm دارد و شدت آن با افزودن MOF به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در نمونه‌های آلاییده با MOF، تنها یک قله گسیل دیده می‌شود که نشان می‌دهد که قله نشر ناشی از حالت‌های وابسته به ناخالصی نبوده بلکه برآمده از تهی‌جایی‌های اکسیژن و تیتانیوم در شبکه TiO_2 است [۲۰]. چنان که در شکل ۴ الف دیده می‌شود، قله نشر طیف PL برای نانوساختارهای mp-TiO_2 که در طول موج حدود ۵۱۱ nm به اوج می‌رسد و برای mp-TiO_2 آلاییده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم به ترتیب در ۵۲۰، ۵۳۶ و ۵۲۷ nm بوده که مناسب ساخت سلول خورشیدی است.

افزایش شدت قله نشر در اثر افزودن نانوبلورهای MOF به ساختار mp-TiO_2 به افزایش بلورینگی شبکه TiO_2 آلاییده نسبت داده می‌شود. می‌توان گفت که انباشت لایه‌های نازک بلوری در دمای بالای پخت موجب توزیع همگن‌ترِ یون‌های کروم، مس و تیتانیوم (به دلیل سرعت بالاتر رشد و تحرک بیشتر یون‌های آلاینده) در شبکه بلوری TiO_2 شده و نواقص بلوری نیز تا حد زیادی حذف شده‌اند که نتیجه آن افزایش نشر فلئورسانس است.

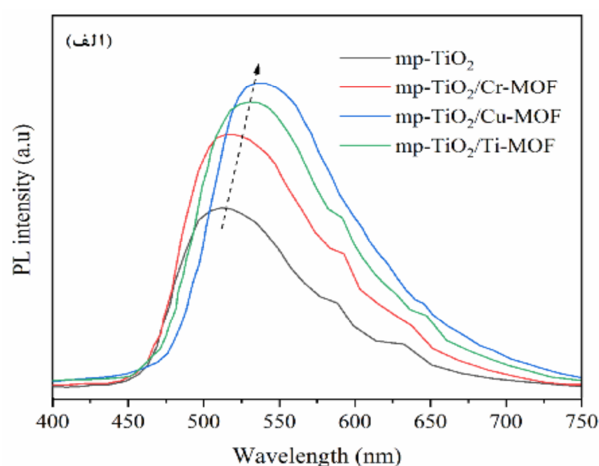
به طور دقیق‌تر، قله‌های مربوط به حالت‌های اکسایتونی و ناخالصی‌های ساختاری و سطحی شبکه شدت بالایی دارند، اما با افزودن بلورهای MOF، احتمال نفوذ یون‌های فلزی به درون ساختار میزبان و جایگزینی آنها در جایی دورتر از سطح نانوبلورها افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش بسیار زیاد شدت نسبیِ قله آلاینده به قله‌های اکسایتونی و ناخالصی می‌شود [۲۱]. همچنین، استفاده از MOF با بهبود بلورینگی و کاهش نقص‌های ساختاری نانوبلورها همراه است. این نقص‌ها خود می‌توانند نقش مراکز بازترکیب غیرتابشی را ایفا کرده و

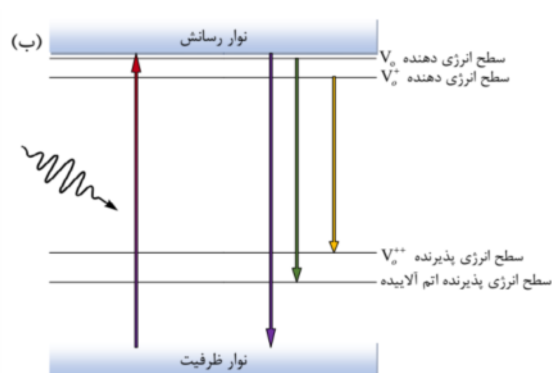
شدت نشر فلئورسانس را کاهش دهند [۲۲]، در نتیجه کاهش آن‌ها با افزایش شدت طیف نشر همراه است.

از سوی دیگر، افزودن نانوبلورهای MOF باعث جابجایی قرمز بسیار ناچیزی در مکان قله نشر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به افزایش اندازه نانوبلورها و مرزدانه‌های تشکیل‌دهنده‌ی لایه‌ها و در نتیجه کاهش اندازه‌ی گاف انرژی آن‌ها و همچنین آثار ناشی از تهی‌جاهای اکسیژن نسبت داد [۱۹]. تهی‌جاهای اکسیژن اغلب سه سطح انرژی میان نوار V_o، V_o^{+} و V_o^{++} بین گاف نواری TiO_2 ایجاد می‌کند. شکل ۴ ب طرحواره‌ای از سطوح انرژی نیمرسانای TiO_2 را نشان می‌دهد.

جدول ۲ چکیده ای از پارامترهای ساختاری لایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با ۱٪ وزنی MOF بر پایه فلزهای کروم، مس و تیتانیوم به دست آمده از تجزیه XRD

نمونه	2θ	اندازه بلورک D (nm)	میانگین اندازه بلورک D (nm)	FWHM ($\times10^{-3}$ad)r	میانگین FWHM ($\times 10^{-3}$ rad)	چگالی دررفتگی ($\times10^{-2}$ lines.nm^{-2})	ریز کرنش ($\times10^{-3}$)	کرنش میانگین ($\times10^{-3}$)
$mp\text{-}TiO_2$	۲۴٫۷۳	۴٫۷۸	۴٫۰۳	۳۰٫۹	۴۳٫۱	۶٫۱۵	۷٫۶۰	۱۰٫۰۱
	۳۸٫۳۷	۲٫۲۶		۶۷٫۹			۱۶٫۰۳	
	۴۸٫۹۵	۵٫۳۵		۲۹٫۷			۶٫۷۶	
	۵۵٫۶۸	۳٫۷۳		۴۳٫۸			۹٫۶۸	
$mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با **Cr**	۲۴٫۸۹	۵٫۸۸	۵٫۰۷	۲۵٫۲	۳۱٫۸	۳٫۸۸	۶٫۱۵	۷٫۴۰
	۳۸٫۳۳	۳٫۶۲		۴۲٫۳			۹٫۹۸	
	۴۹٫۰۸	۵٫۱۴		۳۰٫۹			۷٫۰۴	
	۵۵٫۸۰	۵٫۶۵		۲۸٫۹			۶٫۴۰	
$mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با **Cu**	۲۴٫۶۸	۴٫۹۸	۵٫۳۹	۲۹٫۷	۲۹٫۴	۳٫۴۴	۷٫۲۶	۶٫۸۶
	۳۷٫۹۱	۴٫۳۳		۳۵٫۳			۸٫۳۵	
	۴۹٫۰۲	۵٫۹۹		۲۶٫۵			۶٫۰۳	
	۵۵٫۵۴	۶٫۲۵		۲۶٫۲			۵٫۸۰	
$mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با **Ti**	۲۴٫۷۳	۵٫۳۵	۴٫۸۸	۲۷٫۷	۳۴٫۹	۴٫۲۰	۶٫۷۶	۸٫۱۴
	۳۷٫۹۸	۲٫۷۸		۵۵٫۱			۱۳٫۰۴	
	۴۹٫۱۴	۵٫۳۳		۲۹٫۹			۶٫۷۹	
	۵۵٫۶۸	۶٫۰۵		۲۷٫۱			۵٫۹۸	





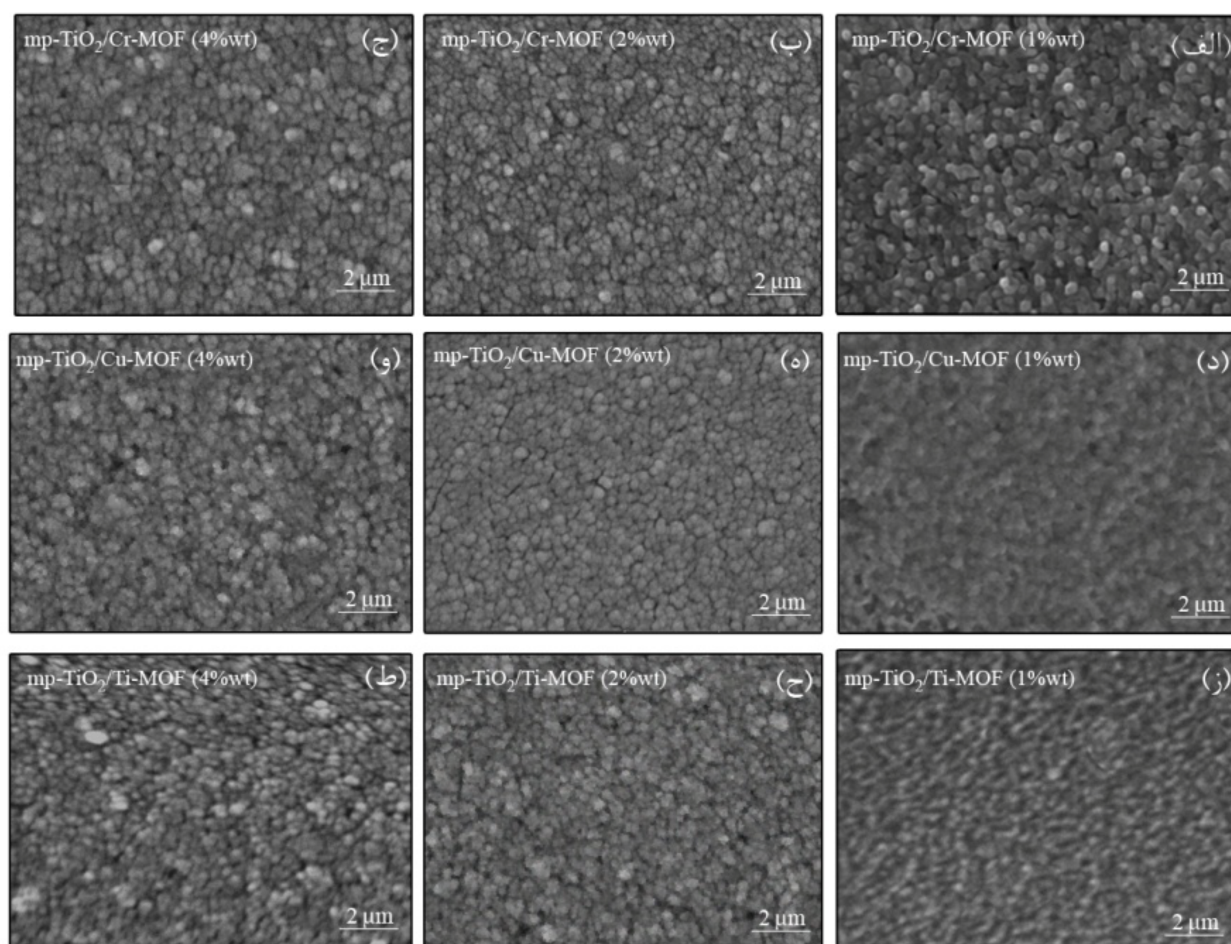
شکل ۴ (الف) طیف نشر نورتابی نانوساختارهای مزومتخلخل TiO_2 آلاییده با ۱٪ وزنی نانوبلورهای MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم؛ (ب) طرحواره سازوکار انتقال تابش الکترونی طیف PL

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]

V_o به عنوان سطح انرژی اتم دهنده کمی پایین‌تر حدود (eV ۰/۰۸) از کمینه نوار رسانش TiO_2 تشکیل می‌شود. V_o^+ سطح انرژی دهنده عمیق‌تری با اختلاف انرژی کمتر (حدود eV ۰/۳) از V_o است. از سوی دیگر، V_o^{++} یک سطح پذیرنده است که سطح انرژی آن نزدیک به سطح فرمی و کمی بالاتر از حدود (eV ۰/۹) از نوار ظرفیت TiO_2 قرار می‌گیرد. تهی‌جاهای ناشی از آلایش نیز نقایص دیگری هستند که می‌توانند سطح پذیرنده را در بالای نوار ظرفیت نیمرسانای TiO_2 نیز تغییر دهند. قله‌های بسیار ضعیف پیرامون طول‌موج nm ۵۹۰ مربوط به فرایند انتقال الکترون از سطح انرژی دهنده V_o به سطح انرژی پذیرنده V_o^{++} بوده و قله‌های پیرامون nm ۶۲۰ ناشی از فرایند انتقال الکترونی از سطح انرژی دهنده V_o^+ به سطح انرژی پذیرنده V_o^{++} هستند [۲۳].

بررسی پارامترهای فتوولتایی سلول‌های خورشیدی مزومتخلخل پروسکایتی بر پایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با MOF

شکل۵ تصاویر SEM سطح لایه‌های $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با درصدهای وزنی مختلف MOFهای بر پایه کروم، مس و تیتانیوم را نشان می‌دهد. چنان که در شکل ۵ ب مشخص است، لایه‌های $mp\text{-}TiO_2$ با Cr-MOF ۲٪ با میانگین اندازه ذرات nm ۵۵ به طور یکنواخت تشکیل شده‌اند و نسبت به لایه $mp\text{-}TiO_2$ بدون MOF (شکل ۱) و همچنین لایه $mp\text{-}TiO_2$ با ۴٪ وزنی Cr-MOF (شکل ۵ ت) دارای سطحی فشرده‌تر با حفره‌های سطحی کمتر هستند. نتایج مشابهی نیز برای لایه‌های $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با Cu-MOF و Ti-MOF در شکل‌های ۵ ث و ج دیده می‌شود که افزودن ۲٪ وزنی MOF به پیش‌ماده $mp\text{-}TiO_2$ پیش از لایه‌نشانی بر FTO، سطحی فشرده‌تر و یکنواخت با ریختار ذرات کروی متخلخل و اندازه دانه تقریبی nm ۶۵-۴۵ ایجاد می‌کند.

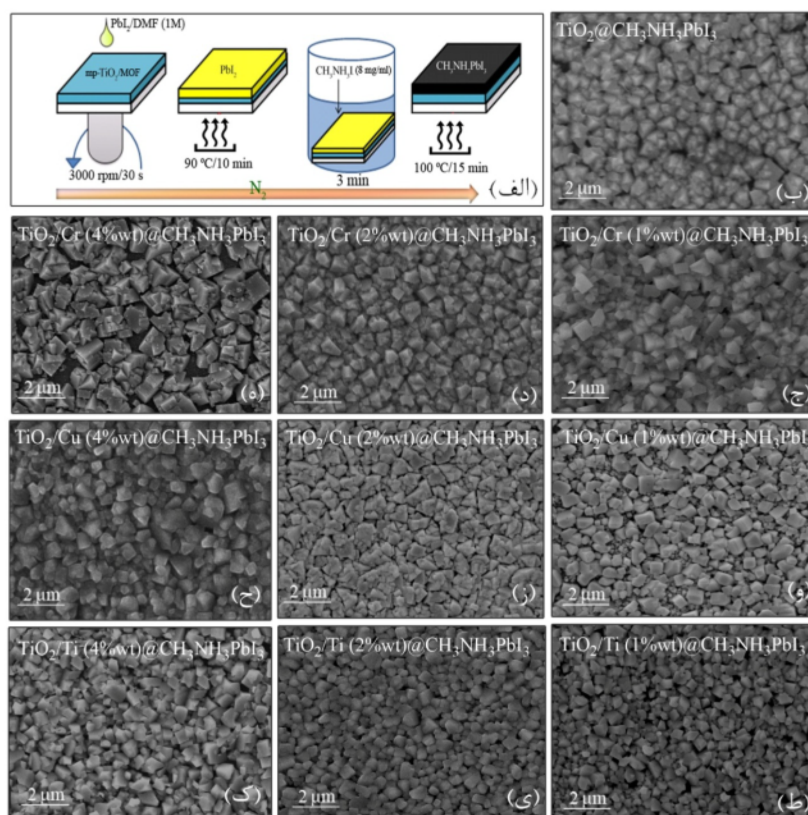


شکل۵ تصویر SEM لایه‌های $mp\text{-}TiO_2$ با درصدهای وزنی مختلف MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم در پیش‌ماده لایه‌نشانی شده بر FTO.

لایه پروسکایت به روش دومرحله‌ای اسپین-غوطه‌وری بر بستر $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با MOFهای مورد بررسی با درصدهای مختلف و همچنین سلول مرجع مطابق طرحواره شکل ۶ الف تشکیل شد. تصاویر SEM از سطح لایه‌ها نشان می‌دهد که لایه پروسکایت تشکیل شده با بستر $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با نانوبلورهای MOF نسبت به لایه پروسکایت با بستر $mp\text{-}TiO_2$ به‌تنهایی، یکنواخت‌تر، متراکم‌تر، با مرزدانه‌های کمتر و اندازه به نسبت درشت‌تر است. علت آن را می‌توان به بهبود سطح $mp\text{-}TiO_2$ با MOF نسبت داد. چنان که دیده می‌شود، بلورهای پروسکایت تشکیل شده بر سطح $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با ۴٪ وزنی MOF، به نسبت درشت‌تر بوده ولی دارای منافذ بیشتر و با نظم کمتر هستند که این می‌تواند بر عملکرد سلول خورشیدی اثر منفی داشته باشد. از این رو، پارامترهای نوری و فتوولتایی سلول‌های ساخته شده با این لایه‌های پروسکایت بدون لایه انتقال‌دهنده حفره بررسی شد.

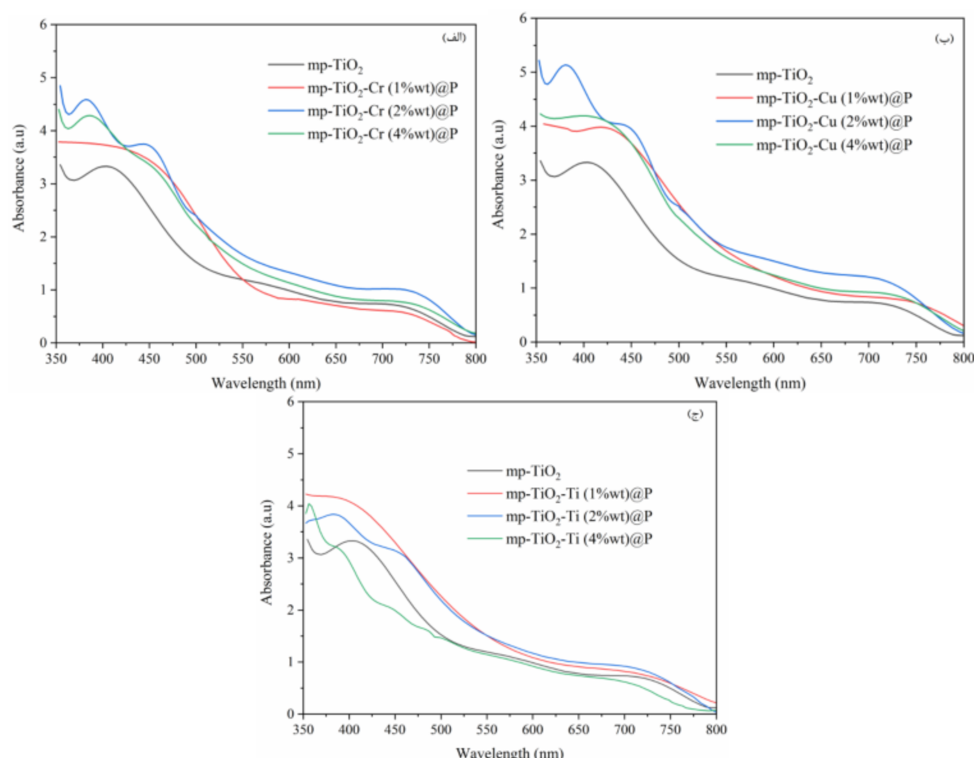
طیف جذب لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر بستر $mp\text{-}TiO_2/MOF$ در گستره طول موج‌های مرئی در شکل ۷ نشان می‌دهد که جذب برای نمونه‌هایی که پروسکایت آن روی بستر $mp\text{-}TiO_2/MOF$ آلاییده با ۲٪ وزنی MOF تشکیل شده افزایش یافته است که این منجر به افزایش تزریق بار و بازده تبدیل توان در این سلول‌ها می‌گردد. این افزایش به ریخت‌شناسی مطلوب‌تر و بهبود پویایی انتقال بار در لایه‌های پروسکایت نسبت داده می‌شود.

با وجود اینکه با افزودن MOF بیشتر از ۲٪ وزنی به ساختار $mp\text{-}TiO_2$، سطح لایه‌های پروسکایت تغییر یافته (شکل ۶) ولی طیف جذب لایه‌ها تغییر چندانی نکرده است (شکل ۷). البته این دور از انتظار نیز نیست، زیرا MOF با توجه به اندازه‌اش تمایلی به وارد شدن به درون شبکه بلوری پروسکایت ندارد. نکته مهم دیگر اینکه با افزایش مقدار آلایش MOF از ۱٪ به ۲٪، جذب همزمان بهبود می‌یابد، اما تا ۴٪ وزنی MOF، جذب شروع به کاهش می‌کند. علت جذب بهتر لایه پروسکایت در سلول اصلاح‌شده را می‌توان کاهش منافذ بین کاتیون‌های پروسکایت و در نتیجه به دام افتادن بیشتر نور در نظر گرفت [۲۴] که نتایج میکروسکوپ الکترونی (شکل ۶) به‌خوبی آن را نشان می‌دهد. این تغییر در اندازه بلورهای پروسکایت می‌تواند بر اساس نظریه محدودیت کوانتومی، باعث تغییر گاف نواری پروسکایت نیز شود.



شکل ۶ (الف) طرحواره تشکیل لایه پروسکایت به روش دو مرحله‌ای اسپین-غوطه‌وری، (ب-ذ) تصاویر SEM سطح پروسکایت تشکیل شده بر لایه‌های $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با درصدهای وزنی مختلف MOF بر پایه کروم، مس و تیتانیوم.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]



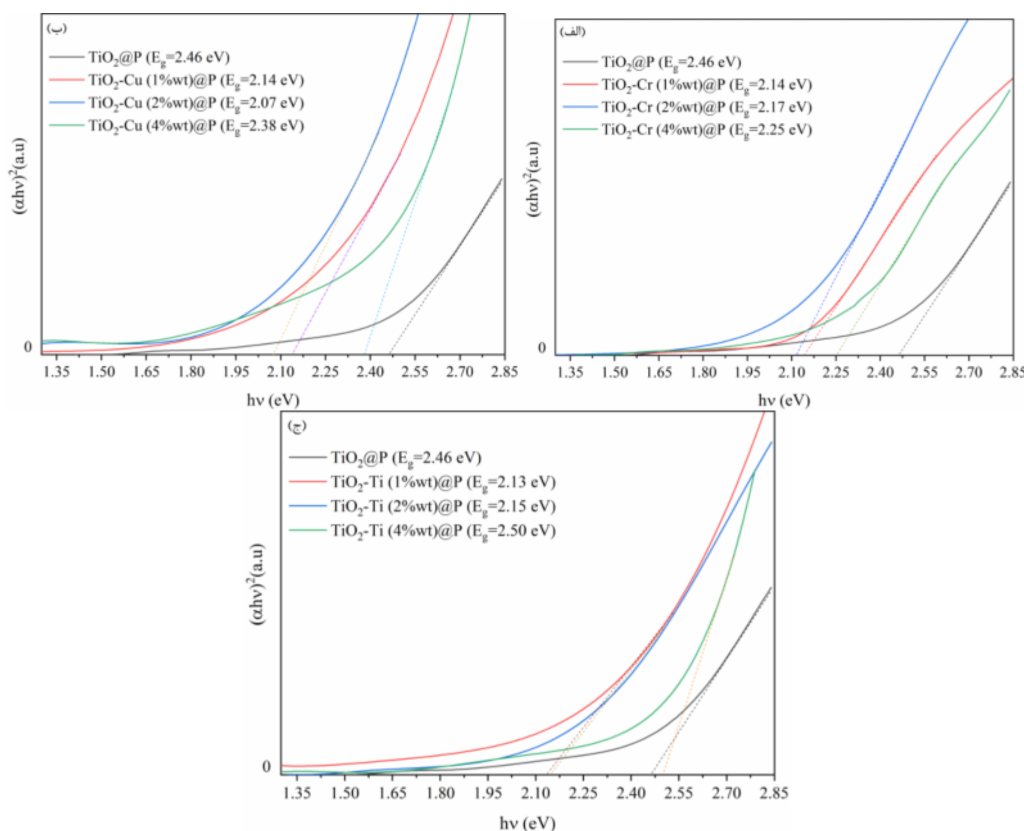
شکل ۷ طیف جذب در گستره طول موج نور مرئی-فرابنفش لایه‌های پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ تشکیل شده بر لایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با درصدهای وزنی مختلف MOF بر پایه (الف) کروم، (ب) مس و (پ) تیتانیوم

مقادیر گاف نواری مستقیم لایه‌های پروسکایت تشکیل‌شده بر بستر $mp\text{-}TiO_2/MOF$ با استفاده از نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ و برونیابی بخش خطی آن تا محور افقی (αhv=۰)، به دست آمد (شکل ۸). چنان که دیده می‌شود، گاف نواری مستقیم پروسکایت تشکیل شده بر بستر $mp\text{-}TiO_2$ از مقدار ۲٫۴۶ eV به مقادیر کمتر برای بسترهای $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با MOF تغییر کرده است. کمترین مقدار گاف نواری (۲٫۰۷ eV) برای ۲٪ وزنی Cu-MOF در ساختار $mp\text{-}TiO_2$ به دست آمد (شکل ۸ ب). این تغییر نشان می‌دهد که گاف نواری نمونه پروسکایتی را می‌توان با تغییر غلظت MOF در ساختار زیرلایه مهندسی نمود که از نظر کاربرد در سلول‌های خورشیدی بسیار مهم است.

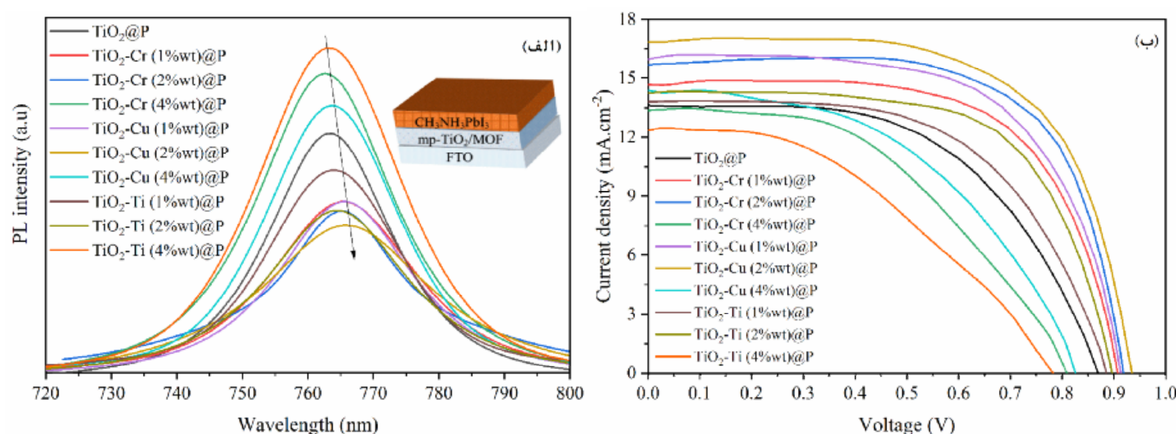
سازوکار پویایی انتقال بار در سلول خورشیدی براساس طیف PL لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر بستر آلاییده با درصدهای وزنی مختلف MOF بررسی شد. چنان که در شکل ۹ الف مشخص است، فرونشانی قله PL برای لایه‌های پروسکایت تشکیل شده بر بستر $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با ۱ و ۲ درصد وزنی MOF نسبت به بقیه و حتی پروسکایت پایه بیشتر بوده که نشان‌دهنده تزریق مؤثرتر الکترون به لایه‌ی انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 و جلوگیری از بازترکیب بار است [۲۵]. چنان که دیده می‌شود، سلول با آلایش ۴٪ MOF در ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون $mp\text{-}TiO_2$ دارای کمترین تزریق بار و به احتمال بسیار بیشترین بازترکیب بوده که ناشی از حضور حفره‌ها و مرزدانه‌هاست. این نتایج نشان می‌دهد که آلایش بستر تشکیل پروسکایت می‌تواند باعث کاهش واکنش‌های بازترکیبی و تسهیل انتقال الکترون به‌طور مؤثر شود. بر این اساس، سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با MOF می‌تواند عملکرد بهتری از خود نشان دهد. برای مقایسه عملکرد، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با درصدهای مختلف آلایش MOF در لایه $mp\text{-}TiO_2$ آنها مشخصه چگالی‌جریان-ولتاژ (J-V) آنها اندازه‌گیری شد (شکل ۹ ب). پارامترهای فتوولتایی به دست آمده از شکل ۹-ب شامل چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، ضریب پرشدگی (FF) و بازده توان (PCE) در جدول ۳ آورده شده‌اند. از آنجا که همواره بازدهی در حالت روبش معکوس بیش از روبش مستقیم است، مقادیر بازده به دست آمده مربوط به روبش معکوس است. به نظر می‌رسد که ساختار چارچوب‌های آلی-فلزی با مقادیر کمتر از ۲٪ وزنی به عنوان

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]

آلاینده در ترکیب $mp\text{-}TiO_2$ موجب افزایش مطلوب بازدهی می‌شود، به طوری که بیشترین درصد جهش در جریان اتصال کوتاه (۲۱ درصد) و همچنین افزایش بیش از ۲/۷٪ در بازده تبدیل انرژی در این سلول‌ها نسبت به سلول مرجع ($mp\text{-}TiO_2$ بدون آلاینده) برای افزودن ۲٪ وزنی Cu-MOF دیده شده است. هرچند این افزایش به نسبت کمتری برای MOFهای بر پایه کروم و تیتانیوم نیز دیده می‌شود، ولی افزودن ۴٪ وزنی از MOFها در ساختار $mp\text{-}TiO_2$ منجر به کاهش عملکرد سلول خورشیدی می‌شود که با نتایج طیف‌سنجی PL و تصاویر SEM همخوانی دارد.



شکل ۸ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای لایه‌های پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ تشکیل شده بر لایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با درصدهای وزنی مختلف MOF بر پایه (الف) کروم، (ب) مس، (پ) تیتانیوم.



شکل ۹ (الف) طیف PL، (ب) مشخصه چگالی جریان –ولتاژ (J-V) سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با درصدهای مختلف MOF بر پایه یون‌های فلزی مختلف.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]

جدول ۳ ویژگی‌های فتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با لایه $mp\text{-}TiO_2$ آلاییده با درصدهای مختلف MOF بر پایه یون‌های فلزی مختلف.

ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون	J_{sc} $(mA.cm^{-2})$	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
$mp\text{-}TiO_2$	۱۳٫۶	۰٫۸۷	۰٫۵۵	۶٫۵۱
$mp\text{-}TiO_2$-Cr (1%wt)	۱۴٫۶	۰٫۹۱	۰٫۶۲	۸٫۲۳
$mp\text{-}TiO_2$-Cr (2%wt)	۱۵٫۵	۰٫۹۱	۰٫۶۵	۹٫۱۶
$mp\text{-}TiO_2$-Cr (4%wt)	۱۳٫۴	۰٫۸۱	۰٫۴۷	۵٫۱۰
$mp\text{-}TiO_2$-Cu (1%wt)	۱۵٫۷	۰٫۹۱	۰٫۶۱	۸٫۷۲
$mp\text{-}TiO_2$-Cu (2%wt)	۱۶٫۴	۰٫۹۳	۰٫۶۲	۹٫۲۵
$mp\text{-}TiO_2$-Cu (4%wt)	۱۴٫۳	۰٫۸۳	۰٫۴۸	۵٫۷۰
$mp\text{-}TiO_2$-Ti (1%wt)	۱۳٫۷	۰٫۸۹	۰٫۵۸	۷٫۰۷
$mp\text{-}TiO_2$-Ti (2%wt)	۱۴٫۱	۰٫۹۰	۰٫۶۰	۷٫۶۱
$mp\text{-}TiO_2$-Ti (4%wt)	۱۲٫۴	۰٫۷۸	۰٫۴۳	۴٫۱۵

برداشت

در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، تخلیه مؤثر الکترون‌ها و کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره در فصل مشترک لایه انتقال‌دهنده الکترون/پروسکایت برای دستیابی به عملکرد بالاتر ضروری است. در بیشتر سلول‌های خورشیدی پروسکایت، استفاده از TiO_2 در لایه‌های انتقال الکترون به دلیل ویژگی های الکترونی عالی آن، مطلوب است. در این بررسی، اثر حضور بلورهای MOF (بر پایه فلزهای مختلفی چون کروم، مس و تیتانیوم) به عنوان آلاینده در ساختار متخلخل TiO_2 بررسی شد. در اثر بازپخت ترکیب نانوساختار TiO_2 با چارچوب آلی-فلزی در محیط هوا، بخش آلی MOF حذف شده و ساختار متخلخل $mp\text{-}TiO_2/MOF$ به دست آمد. نتایج بررسی ویژگی های نوری و ساختاری لایه متخلخل تهیه شده نشان داد که آلایشMOF، جذب نوری لایه متخلخل $mp\text{-}TiO_2$ در ناحیه طول موج Uv-Vis را افزایش داده و گاف نواری آن را حدود ۲٫۷۸ eV تغییر داده است. نتایج همچنین نشان داد که استفاده از MOF در ساختار لایه انتقال‌دهنده الکترون سلول خورشیدی پروسکایت بر پایه TiO_2 می‌تواند باعث افزایش تولید زوج الکترون-حفره، جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره، بهبود کیفیت لایه‌ها و در نتیجه منجر به افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که چارچوب‌های آلی-فلزی با پتانسیل بالایی یک رهیافت ساده و امیدبخش را برای طراحی مؤثرتر وسیله های فتوولتایی با عملکرد بهبودیافته پیشنهاد می‌دهند. به منظور بررسی دقیق‌تر، از این MOFها در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی استفاده شد.

با تغییر مقدار MOF به عنوان آلاینده در ساختار $mp\text{-}TiO_2$، گاف نواری نوری و ساختار بلوری لایه‌های پروسکایت به تدریج تغییر کرد. بالاترین بازده مربوط به آلایش $mp\text{-}TiO_2$ با ۲٪ وزنی Cu-MOF بود که بازدهی سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل برپایه TiO_2 را ۲٫۷٪ افزایش داد. همچنین دیده شد که افزودن MOFهای بر پایه فلزهای کروم و تیتانیوم در بهبود عملکرد این نوع سلول‌ها مؤثر بوده است. بنابراین، مهندسی افزودنی MOFها در لایه‌های انتقال‌دهنده بار می‌تواند به‌عنوان روشی مؤثر در بهبود عملکرد، میزان بلورینگی، ویژگی‌های نوری و انتقال بار در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بیشتر بررسی شود تا به وسیله های فتوولتایی بهینه با قابلیت بسیار بالاتری دست یافت.

مراجع

[1] Hu W., Yang S., Yang S., "*Surface Modification of TiO_2 for Perovskite Solar Cells*", Trends in Chemistry 2.2 (2020) 148-162.

[2] Kim M., Choi I-w., Choi S J., Song J W., Mo S-I., An J-H., Jo Y., Ahn S., Ahn S K., Kim G-H., "*Enhanced Electrical Properties of Li-Salts Doped Mesoporous TiO_2 in Perovskite Solar Cells*", Joule 5.3 (2021) 659-672.

[3] Mahmoudi T., Wang Y., Hahn Y-B., "*Graphene and Its Derivatives for Solar Cells Application*", Nano Energy 47 (2018) 51-65.

[4] Borhani Zarandi M., Nateghi M., "*The Effect of Phase of Alumina on Crystallinity of Perovskite Layer in Perovskite Solar Cells*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26.3 (2018) 789-796.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.14.2]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.567]

[13] Lin C-J., Yang W-T., "*Ordered Mesostructured Cu-Doped TiO_2 Spheres as Active Visible-Light-Driven Photocatalysts for Degradation of Paracetamol*", Chemical Engineering Journal 237 (2014) 131-137.

[14] Asemi M., Maleki S., Ghanaatshoar M., "*Cr-Doped TiO_2-Based Dye-Sensitized Solar Cells with Cr-Doped TiO_2 Blocking Layer*", Journal of Sol-Gel Science and Technology 81.3 (2017) 645-651.

[15] Mahmoodi N M., Abdi J., "*Nanoporous Metal-Organic Framework (MOF-199): Synthesis, Characterization and Photocatalytic Degradation of Basic Blue 41*", Microchemical Journal 144 (2019) 436-442.

[16] Bhandarkar S A., Kompa A., Murari M., Kekuda D., Mohan R K., "*Investigation of Structural and Optical Properties of Spin Coated TiO_2: Mn Thin Films*", Optical Materials 118 (2021) 111254.

[17] Gou H-P., Zhang G-H., Chou K-C., "*Phase Evolution and Reaction Mechanism During Reduction–Nitridation Process of Titanium Dioxide with Ammonia*", Journal of materials science 52.3 (2017) 1255-1264.

[18] Turkten N., Cinar Z., Tomruk A., Bekbolet M., "*Copper-Doped TiO_2 Photocatalysts: Application to Drinking Water by Humic Matter Degradation*", Environmental Science and Pollution Research 26.36 (2019) 36096-36106.

[19] Mandal S., Mukherjee S., De C K., Roy D., Ghosh S., Mandal P K., "*Extent of Shallow/Deep Trap States Beyond the Conduction Band Minimum in Defect-Tolerant Cspbbr3 Perovskite Quantum Dot: Control over the Degree of Charge Carrier Recombination*", The journal of physical chemistry letters 11.5 (2020) 1702-1707.

[20] Choudhury B., Choudhury A., "*Structural, Optical and Ferromagnetic Properties of Cr Doped TiO_2 Nanoparticles*", Materials Science and Engineering: B 178.11 (2013) 794-800.

[21] Gholizadeh A., Tajabor N., "*Influence of N_2- and Ar-Ambient Annealing on the Physical Properties of SnO_2: Co Transparent Conducting Films*", Materials science in semiconductor processing 13.3 (2010) 162-166.

[5] Dehghan N., Behjat A., Zare H., Mohseni H., Dehghanipour M., "*Modification of Electron-Transport Layers with Mixed RGO/C_{60} Additive to Boost the Performance and Stability of Perovskite Solar Cells: A Comparative Study*", Optical Materials 119 (2021) 111313.

[6] Nguyen T M H., Bark C W., "*Synthesis of Cobalt-Doped TiO_2 Based on Metal–Organic Frameworks as an Effective Electron Transport Material in Perovskite Solar Cells*", ACS Omega 5.5 (2020) 2280-2286.

[7] Wang J., Qin M., Tao H., Ke W., Chen Z., Wan J., Qin P., Xiong L., Lei H., Yu H., "*Performance Enhancement of Perovskite Solar Cells with Mg-Doped TiO_2 Compact Film as the Hole-Blocking Layer*", Applied Physics Letters 106.12 (2015) 121104.

[8] Liu D., Li S., Zhang P., Wang Y., Zhang R., Sarvari H., Wang F., Wu J., Wang Z., Chen Z D., "*Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Li-Doped Compact TiO_2 Layer*", Nano energy 31 (2017) 462-468.

[9] Wang J., Zhang J., Yang Y., Gai S., Dong Y., Qiu L., Xia D., Fan X., Wang W., Hu B. "*New Insight into the Lewis Basic Sites in Metal–Organic Framework-Doped Hole Transport Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells*", ACS applied materials & interfaces 13.4 (2021) 5235-5244.

[10] Rong B., Wei Y., Chen X., Ding Y., Chen Y., Liu H., Huang Y., Fan L., Wu J., "*Electron Transport Improvement of Perovskite Solar Cells Via Intercalation of Na Doped TiO_2 from Metal-Organic Framework MIL-125 (Ti)*", Applied Surface Science 574 (2022) 151735.

[11] Bioki H A., Moshaii A., Zarandi M B., "*Performance Improvement of Ambient-Condition Fabricated Perovskite Solar Cells Using an Interfacial HKUST-1 MOF on Electron Transfer Layer*", Surfaces and Interfaces (2021) 101579.

[12] Chen X., Peng X., Jiang L., Yuan X., Fei J., Zhang W., "*Photocatalytic Removal of Antibiotics by Mof-Derived Ti3+-and Oxygen Vacancy-Doped Anatase/Rutile TiO_2 Distributed in a Carbon Matrix*", Chemical Engineering Journal 427 (2022) 130945.

[22] Anitha B., Khadar M A., "*Anatase-Rutile Phase Transformation and Photocatalysis in Peroxide Gel Route Prepared* TiO_2 *Nanocrystals: Role of Defect States*", Solid State Sciences 108 (2020) 106392.

[23] Bharti B., Kumar S., Lee H-N., Kumar R., "*Formation of Oxygen Vacancies and Ti 3+ State in Tio 2 Thin Film and Enhanced Optical Properties by Air Plasma Treatment*", Scientific reports 6.1 (2016) 1-12.

[24] Alidaei M. "*Increasing of Solar Cell Stability Using Br-Doped* $CH_3NH_3PbI_3$ *Perovskite Absorber Layers*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27.1 (2019) 231-244.

[25] Arzefooni A., "*Investigation of Structural and Optical Properties of* $CH_3NH_3SnI_3$ *Perovskite Layers Synthesized by One-Step Thermal Evaporation Technique*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 28.4 (2020) 1037-1050.